

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## STN Columbus

-----  
PI JP 50111198 A2 19750901 JP 1974-11587 19740128  
AB Organotrichlorosilanes or their mixts. (1:<1 mole ratio) with  
diorganodichlorosilanes were hydrolyzed-polycondensed at the interface of  
ketones and water in a reactor to give stereoregular organopolysiloxanes  
sol. in org. solvents. Thus, 210 g PhSiCl<sub>3</sub> and 252 g Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> were  
hydrolyzed-polycondensed in a reactor contg. water and Me iso-Bu ketone to  
give 301 g polymer.

=> logoff

ALL L# QUERIES AND ANSWER SETS ARE DELETED AT LOGOFF

LOGOFF? (Y)/N/HOLD:y

COST IN U.S. DOLLARS

SINCE FILE	TOTAL
ENTRY	SESSION
4.71	4.92

FULL ESTIMATED COST

DISCOUNT AMOUNTS (FOR QUALIFYING ACCOUNTS)

SINCE FILE	TOTAL
ENTRY	SESSION
-0.62	-0.62

CA SUBSCRIBER PRICE

STN INTERNATIONAL LOGOFF AT 12:03:35 ON 04 JUN 2002



特 許 願 B

昭和49年1月28日

特許庁長官 齋藤 英雄 殿

1. 発明の名称

オルガノポリシロキサンの新製造方法

2. 発明者

住 所 群馬県佐田郡玉村町上新田418  
氏 名 滝 谷 菊 美 (1名)

3. 特許出願人

住 所 (居所) 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
(206) 信越化学工業株式会社  
氏 名 (名称) 社 長 小 村 周 蔵

4. 代 理 人 住 所 〒 103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地  
山 本 亮 (特許士)

5. 添付書類の目録 (1) 明細書

1 通

(2) 願書副本

1 通

(3) 委任状

1 通

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-111198

③ 公開日 昭50.(1975) 9. 1

② 特願昭 49-11587

② 出願日 昭49.(1974) 1. 28

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号

6653 45  
6653 45

⑤ 日本分類

2606L1  
2606L011.1

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C08G 77/06

明 細 書

1. 発明の名称

オルガノポリシロキサンの製造方法

2. 特許請求の範囲

反応器中に、水と任意の比率では混合し得ないケトンと水とからなる2層を形成させ、ついでこのケトン層中に一般式  $R^1SiCl_3$  で表わされるオルガノトリクロロシランもしくはこのオルガノトリクロロシランとこれに対し等モル以下の一般式  $R^2SiCl_2$  で表わされるオルガノジクロロシランとの混合物(上記式中、 $R^1$  および  $R^2$  は置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す)を添加して該2層間の界面において上記オルガノクロロシランの加水分解、縮合反応を行なわせることを特徴とする立体規則性を有する有機溶剤可溶性オルガノポリシロキサンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、オルガノトリクロロシランから立体

規則性を有する有機溶剤可溶性のオルガノポリシロキサンを製造する方法に関するものである。

一般に、三官能性のハロゲンシランたとえばオルガノトリクロロシランを単に分解縮合させると、有機溶剤に不溶の有用性のないゲルが生成する。このため、このような三官能性のハロゲンシランから有機溶剤に可溶性の有用なポリシロキサンを得ようとする研究が種々行なわれており、たとえば「ジャーナル オブ セ アメリカン ケミカル ソサエティ」第82巻、第6194~5頁(1960年)には、フェニルトリクロロシランをトルエンあるいはキシレンなどの有機溶剤に溶解したものを滴下ロートを用いて水中に滴下し、温和な条件下で加水分解縮合させることによつて、有機溶剤に可溶性のラダー状ポリマー(フェニルシルセスキオキサンポリマー)が得られることが報告されている。

しかしながら、このような方法は縮合反応の制

すなわち、本発明は反応器中に、水と任意の比率では混合し得ないケトンと水とからなる２層を形成させ、ついでこのケトン層中に一般式  $R^1SiO_2$

三、

本発明の方法は、まず、水とケトンとを反応器中に仕込み2層を形成させ、ついでこのケトン層中へ前記したオルガノクロロレタンを追加する。この添加されたオルガノクロロレタンは、ケトン

以下、本発明を詳細に説明する。

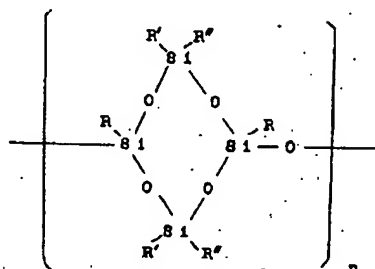
四  
年  
六  
月

この界面において生成されるオルガノポリシロキサンは、原料クロロシランがオルガノトリクロロシラン単独である場合には赤外線吸収スペクトル分析、X線分析、核磁気共鳴法分析等の結果から、つぎのラダー状ポリシロキサンであると推定され、



図1

また、原料クロロレタンがオルガノトリクロロレタンとオルガノクロロレタンとの等モル混合物である場合には、つぎのような造のポリシロキサンであると推定される。



式中、R、R'、R''は有機基を示し、  
nは正の整数を示す。

なお、本発明の界面反応を行なうに当り、反応速度を早めるためには、反応系を加熱すること、また、各層をかくはんすることはよいけれども、

図2

な規則的なポリマーであるので、このものはたとえば重塩硬化性のシリコンゴム、加熱硬化性シリコンゴム、シリコンワニスなどの原料として有用である。

つぎに、本発明の実施例をあげる。

#### 実施例1

エチレンジアミン90g (1.5モル) 含む水溶液800ccとメチルイソブチルケトン300ccとを、還流冷却管および滴下漏斗付反応器に仕込んで2層を形成させ、この2層がくずれない程度に加熱還流させながら、このケトン層中にフェニルトリクロロレタン210g (1.0モル) を滴下し、滴下終了後さらに2時間加熱還流して反応を終らせた。

このケトン層をメタノール中に注いだところ、ポリシロキサン124g (収率96%) が得られ、このものの固有粘度は0.11であつた (固有粘度はベンゼンを使用し、25℃で測定した)。

図3

特開昭50-111198(3)

その加熱およびかくはんは2層の形態がくずれない程度に止めるべきである。また、反応系の水層中にアミンイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が存在するようにしておくと反応が促進される。なお、反応中に塩化水素が発生するので必要に応じ中和剤を反応系内に存在させておいてもよい。

本発明の方法によつて、立体規則性のオルガノポリシロキサンが有利に生成される理由については、必ずしも明らかではないが、この方法によれば、オルガノクロロレタンの加水分解結合の反応が水とケトンとの界面においてのみ規則的に進行し、しかもこの結果生成されたオルガノポリシロキサンが連続的にケトン層中へ溶解するので、結果として不溶のゲルが生成される結合反応が防止されるためであると考えられる。

本発明の方法によつて製造されるオルガノポリシロキサンは、前記式(I)、(II)に示すよう

図4

このようにして得られたオルガノポリシロキサンは有機溶剤に可溶であり、赤外線吸収スペクトル分析の結果からラダー構造のポリシロキサンであると推定された。

#### 実施例2

実施例1において、水層中に中和剤として水酸化ナトリウム120g (3モル) を存在させたほかは同様にして界面反応させたところ、ポリシロキサン121g (収率94%) が得られ、このものは固有粘度0.07の値を有するラダー構造の有機溶剤可溶性ポリシロキサンであつた。

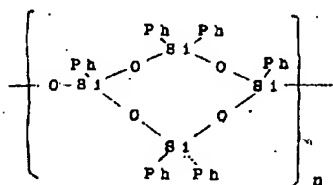
#### 実施例3

メチルイソブチルケトン400ccと水700ccとを実施例1と同様の反応器に仕込んで2層を形成させ、この2層がくずれない程度に加熱還流させながら、このケトン層中にフェニルトリクロロレタン210g (1.0モル) とフェニルクロロレタン252g (1.0モル) との



混合レタンを簡下し、実施例1と同様にして反応させたところ、透明樹脂状物301g(収率92%)が得られた。

このものは固有粘度が0.042であり、元素分析と赤外線吸収スペクトル分析の結果から下記式のポリシロキサンであると推定された。



Ph:フェニル基

#### 実施例4

実施例3において、原料レタンの種類を表に示すとおりとしたほかは、同例と同様にして界面反応させたところ、同表に示すとりのポリシロキサンが得られた。

No.	原料クロロレタン (モル数)	生成ポリシロキサン	
		性状	収率 (%) 分子量 (×10 <sup>4</sup> )
1	フェニルトリクロロレタン (1.0) フェニルジクロロレタン (1.0)	固体	88 6.6
2	フェニルトリクロロレタン (2.0) ジフェニルクロロレタン (1.0) フェニルジクロロレタン (1.0)	固体	90 5.7
3	フェニルトリクロロレタン (1.0) ジメチルクロロレタン (1.0)	液体	93 8.3
4	フェニルトリクロロレタン (1.0) ビニルジクロロレタン (1.0)	液体	96 8.0
5	メチルトリクロロレタン (1.0) ジメチルクロロレタン (1.0)	液体	85 5.3
6	メチルトリクロロレタン (1.0) フェニルジクロロレタン (1.0)	液体	88 4.7
7	メチルトリクロロレタン (1.0) ビニルジクロロレタン (1.0)	液体	92 5.7
8	ビニルトリクロロレタン (1.0) ビニルジクロロレタン (1.0)	液体	95 5.5
9	ビニルトリクロロレタン (1.0) フェニルジクロロレタン (1.0)	液体	89 4.8



6. 前記以外の発明者

特開昭50-111198(5)

住所 群馬県安中市築前787の2

氏名 ヤマモト ヤスレ  
山本 晴